

Document 3)  
(JP-A-9-276706)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-276706

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 35/02			B 01 J 35/02	J
B 01 D 53/86			21/06	Z A B
	Z A B		23/06	
B 01 J 21/06	Z A B		23/38	
			23/70	

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-94991	(71)出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日 平成8年(1996)4月17日	(74)上記1名の復代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名) (71)出願人 391016842 岐阜県 岐阜県岐阜市薮田南2丁目1番1号
	(74)上記1名の代理人 弁理士 恩田 博宣 (72)発明者 坂田 博史 名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合、耐久性の面からも優れた特性を示す光触媒粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の光触媒粒子は、有機高分子を添加したセラミックスのゾル液でチタニア粒子表面をコーティングした後、加熱焼成することによって製造され、チタニア粒子の表面が光触媒として不活性なセラミックス膜によって被覆され、しかもセラミックス膜表面が細孔を有し、細孔の底に光触媒として活性なチタニアが露出した状態となっているため、有機繊維やプラスチックなどに練り込んで使用しても、有機繊維などに分解を生じることなく、光の照射によって環境浄化を行うことができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタニア粒子の表面に細孔を有する、光触媒として不活性なセラミックス膜をコートしたことを特徴とする光触媒粒子。

【請求項2】チタニア粒子が白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を表面に担持したものであることを特徴とする請求項1記載の光触媒粒子。

【請求項3】光触媒として不活性なセラミックスがアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、カルシア、及びアモルファスのチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒粒子。

【請求項4】細孔の孔径が1nm～10μmであることを特徴とする請求項1～3のうち何れかに記載の光触媒粒子。

【請求項5】チタニア粒子の結晶形がアナターゼであることを特徴とする請求項1～4のうち何れかに記載の光触媒粒子。

【請求項6】有機高分子を添加したセラミックスのゾル液でチタニア粒子表面をコーティングした後、加熱焼成することを特徴とする光触媒粒子の製造方法。

【請求項7】セラミックスのゾル液が金属アルコキシドとアルコールとアルコールアミン類またはグリコール類から調製されたものであることを特徴とする請求項6記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項8】金属アルコキシドがアルミニウム、珪素、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、チタニウムのアルコキシドの内から選ばれた少なくとも一種の金属アルコキシドであることを特徴とする請求項7記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項9】セラミックスのゾル液に対する有機高分子の添加量がその溶解度以下であることを特徴とする請求項6～8のうち何れかに記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項10】有機高分子がポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドであることを特徴とする請求項6～9のうち何れかに記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項11】ポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドとして分子量が1000以上のものを用いることを特徴とする請求項10記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項12】チタニア粒子が白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を表面に担持したものであることを特徴とする請求項6～11のうち何れかに記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項13】チタニア粒子表面をコーティングした後における加熱焼成温度は700度以下であることを特徴

2

とする請求項6～12のうち何れかに記載の光触媒粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機繊維やプラスチックスなどに練り込みなどによって添加され、悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理や浄水処理、抗菌抗かびなどの環境浄化材料として用いられる光触媒粒子及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、居住空間や作業空間での悪臭や自動車の排気ガスなどの有害物質による汚染が深刻な問題となっている。また、生活排水や産業廃水などによる水質汚染、特に、現在行われている活性汚泥法などの水処理法では処理が難しい有機塩素系の溶剤やゴルフ場の農薬などによる水源の汚染なども広範囲に進行しており、環境汚染が重大な社会問題となっている。

【0003】従来、悪臭防止法あるいは空気中の有害物質の除去法として、酸やアルカリなどの吸収液や吸着剤などに吸収あるいは吸着させる方法がよく行われているが、この方法は廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題で、二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠ぺいする方法もあるが芳香剤の臭いが食品に移ったりして芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあるなどの欠点を持っている(例えば、西田耕之助、平凡社「大百科事典」1巻、p136(1984))。

【0004】チタニアに光を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、接触していく分子種を酸化還元作用により分解する。チタニアのこのような作用、すなわち光触媒作用を利用してることによって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤などの環境汚染物質、空気中の有害物質や悪臭などの分解除去を行うことができる。この方法はチタニアと光を利用するだけで繰り返し使用でき、反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまで行われてきたチタニア光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として粉末のものがそのまま用いられていた(例えば、A.L. Pruden and D. F. OLLis, Journal of Catalysis, Vol.82, 404 (1983)、H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, Chemosphere, Vol.25, 1589(1992)、久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12(1990))。そのため、使用後の光触媒の回収が困難など、取扱いや使用が難しく、なかなか実用化できなかった。そこで、チタニア光触媒を取扱いの容易な繊

40

30

30

40

50

維やプラスチックスなどに練り込んで使用することが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチックス自身も分解されてしまうため、極めて劣化しやすく、繊維やプラスチックスのような形での使用が不可能であった。

【0006】本発明は上記の点に鑑み、悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理や浄水処理、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的に安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックスなどに練り込みなどになって添加されて使用された場合、耐久性の面からも優れた特性を有する光触媒粒子及びその製造方法の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、有機高分子を添加したセラミックスのゾル液でチタニア粒子表面をコーティングした後、加熱焼成することによって製造した光触媒粒子が、光触媒として不活性なセラミックス膜によってチタニア粒子表面が被覆され、しかも焼成の際に有機高分子が消失することによってセラミックス膜の表面に細孔を生じ、細孔の底にチタニアが露出した状態となるため、有機繊維やプラスチックスなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合、光の照射によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭や空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を容易に分解除去し、しかも有機繊維やプラスチックスと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、繊維やプラスチックス自身の分解を生じにくく、長期間その効果を持続させることができることを見い出し、本発明をなすに至った。

【0008】即ち、請求項1記載の発明は、チタニア粒子の表面に細孔を有する、光触媒として不活性なセラミックス膜をコートしたことを要旨としている。又、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、チタニア粒子が白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を表面に担持したものであることを要旨としている。

【0009】請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の発明において、光触媒として不活性なセラミックスがアルミニナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、カルシア、及びアモルファスのチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを要旨としている。

【0010】請求項4記載の発明は、請求項1～3のうち何れかに記載の発明において、細孔の孔径が1nm～10μmであることを要旨としている。請求項5記載の発明は、請求項1～4のうち何れかに記載の発明において、チタニア粒子の結晶形がアナターゼであることを要旨としている。

【0011】請求項6記載の発明は、有機高分子を添加したセラミックスのゾル液でチタニア粒子表面をコーティングした後、加熱焼成することを要旨としている。請求項7記載の発明は、請求項6記載の発明において、セラミックスのゾル液が金属アルコキシドとアルコールとアルコールアミン類またはグリコール類から調製されたものであることを要旨としている。

【0012】請求項8記載の発明は、請求項7記載の発明において、金属アルコキシドがアルミニウム、珪素、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、チタニウムのアルコキシドの内から選ばれた少なくとも一種の金属アルコキシドであることを要旨としている。

【0013】請求項9記載の発明は、請求項6～8のうち何れかに記載の発明において、セラミックスのゾル液に対する有機高分子の添加量がその溶解度以下であることを要旨としている。

【0014】請求項10記載の発明は、請求項6～9のうち何れかに記載の発明において、有機高分子がポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドであることを要旨としている。

【0015】請求項11記載の発明は、請求項10記載の発明において、ポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドとして分子量が1000以上のものを用いることを要旨としている。

【0016】請求項12記載の発明は、請求項6～11のうち何れかに記載の発明において、チタニア粒子が白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を表面に担持したものであることを要旨としている。

【0017】請求項13記載の発明は、請求項6～12のうち何れかに記載の発明において、チタニア粒子表面をコーティングした後における加熱焼成温度は700度以下であることを要旨としている。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明におけるチタニア粒子としては、結晶形がアナターゼのものやルチルのもの、ブルッカイトのもの、非晶質のもの、それらの混ざったものなど、いろいろなものが挙げられるが、アナターゼのみから成っているものが特に好ましい。また、その粒径はどのような大きさでもよいが、有機繊維やプラスチックスなどに練り込むことを考えるとサブミクロンの小さなものが好ましい。

【0019】本発明に用いられるセラミックスのゾル液は、超微粒子のセラミックスを水に懸濁させたり、アルコールと金属塩や金属との反応などによって得られる金属のアルコキシドを加水分解したり、金属のアルコキシドに溶解した金属塩を加水分解したりすることによって調製される。その際、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N

ージメチルジアミノエタノール、ジイソブロバノールアミンなどのアルコールアミン類やジエチレングリコールなどのグリコール類を添加すると均一で透明な溶液が得られ、それを用いることによって高性能の光触媒粒子を製造することができる。

【0020】本発明に用いられるセラミックスのゾル溶液を調製するための金属のアルコキシドとしては、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、チタニウム等のアルコキシド及びそれらの混合物のアルコキシドが挙げられる。また、金属塩としては、それらの金属の酢酸塩、磷酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ステアリン酸塩、乳酸塩、アセチル酢酸塩などの有機酸塩が挙げられる。

【0021】本発明の光触媒粒子は、こうして得られたセラミックスのゾル液に有機高分子を添加し、チタニア粒子を加えるなどしてチタニア粒子表面をセラミックスのゾル液でコーティングした後、噴霧乾燥などで乾燥し、その後、加熱焼成することによって製造される。

【0022】本発明の光触媒粒子を製造する際の焼成温度は、アモルファスのチタニアを担持させる場合で400°C以下、それ以外のセラミックスを担持させる場合には600°C以下、最大でも700°C以下が好ましい。焼成温度が高いとセラミックスの粒成長が起こり、島の高さが高くなるが、焼成温度が700°Cより高い場合には、チタニアが光触媒として低活性ナルチルの結晶形に変わることで、好ましくない。

【0023】本発明に用いられるセラミックスのゾル液に添加する有機高分子としては、ポリエチレングリコールあるいはポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、セルロース、セルロース誘導体などの水溶性ポリマーが挙げられるが、特にポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドが好ましい。そして、その分子量としては、1000以上のものが好ましく、その中でも特に、1000、1500、2000、3000、6000、8000、11000、13000、2万、10万、30万、200万、250万のもの等が好ましい。分子量が1000未満のものを用いた場合には、出来上がったセラミックス膜が基板のチタニア粒子の表面から剥離しやすくなり、きれいで丈夫な膜ができない。

【0024】本発明に用いられるセラミックスのゾル液に添加する有機高分子の量は、その溶解度以下であることが好ましい。溶解度以上に添加した場合には、丸いきれいな細孔にならず、また、きれいな膜ができない。

【0025】本発明の光触媒粒子の表面の細孔径の大きさや細孔分布の密度は、セラミックスのゾル液への有機高分子の添加量や分子量を変えることによって制御することができる。添加量を少なくしたり、分子量の小さいものを使用した場合には光触媒粒子の表面の細孔が小さなものになり、添加量を多くしたり、分子量の大きなものを使用した場合には細孔が大きなものになる。そし

て、添加量が少ない場合には細孔の分布の密度がまばらなものになるが、添加量が多い場合には細孔の分布が密なものが得られる。また、分子量分布の広い有機高分子を添加した場合には、表面に色々な孔径の細孔を持った光触媒粒子が得られる。さらに、薄膜を積層することにより、特異な三次元構造を持った光触媒粒子を得ることもできる。

【0026】こうして得られた本発明による光触媒粒子は、チタニア粒子の表面が光触媒として不活性なセラミックス膜によって被覆され、しかもセラミックス膜表面が細孔を有し、細孔の底に光触媒として活性なチタニアが露出した状態となっているため、有機繊維やプラスチックスなどに練り込んで使用した場合、有機繊維やプラスチックスと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであり、繊維やプラスチックス自身の分解を生じることなく、悪臭やNO<sub>x</sub>などの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を吸着し、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光の照射によってチタニアに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速に、かつ連続的に分解除去ができる、抗菌抗かびにも使用できる。しかも、光を照射するだけで、低コスト・省エネルギー的でかつメンテナンスフリーで使用できる。そして、チタニア粒子としてその表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の金属を担持したものを用いた場合には、その触媒作用により有機化合物の分解除去効果や抗菌抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。

【0027】本発明による光触媒粒子は、ポリエチレンやナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エボキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、デンプンシートなど、あらゆる種類の有機繊維やプラスチックスあるいはそれらの共重合体に適用可能である。

【0028】

【実施例】本発明の実施例の内で特に代表的なものを以下に示す。

#### 実施例1

テトラエトキシシラン0.02molを200mlの無水エタノールで希釈し、攪拌しながら水0.2molと分子量10万のポリエチレングリコール0.4gを添加し、さらに硝酸0.004molを添加して透明なゾル

液を調製した。これに粒径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のアナターゼ型チタニア粒子 $5\text{ g}$ を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、 $500^{\circ}\text{C}$ で焼成した。得られた粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、シリカで覆われており、その表面に約 $100\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をナイロンに練り込み、シートに成形して、タバコの煙などによる汚れの分解除去用シートとして使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、汚れの分解除去効果はほとんど変わらず、約 $10$ 倍の寿命が得られた。

#### 【0029】実施例2

アルミニウムトリイソプロポキシド $0.12\text{ mol}$ を $200\text{ ml}$ のイソプロパノールで希釈し、攪拌しながら、トリエタノールアミン $0.12\text{ mol}$ と水 $1\text{ mol}$ を添加し、さらに分子量 $1000$ のポリエチレングリコール $2.5\text{ g}$ を添加して透明なゾル液を調製した。これに粒径約 $40\text{ nm}$ の $70\%$ アナターゼ型 $30\%$ ルチル型チタニア粒子 $5\text{ g}$ を加え、超音波により分散させた。噴霧乾燥した後、 $450^{\circ}\text{C}$ で焼成した。得られた粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、アルミナで覆われており、その表面に約 $10\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をポリエステルに練り込み、繊維に紡糸して防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約 $15$ 倍の寿命が得られた。

#### 【0030】実施例3

ジルコニウムテトラ $n$ -ブトキシド $0.2\text{ mol}$ を $500\text{ ml}$ の無水エタノールで希釈し、攪拌しながら、ジエチレングリコール $0.4\text{ mol}$ と水 $0.4\text{ mol}$ を添加し、さらに分子量 $13000$ のポリエチレンクリコール $0.4\text{ g}$ 添加して透明なゾル液を調製した。これに白金を担持した粒径約 $800\text{ nm}$ のアナターゼ型チタニア粒子 $5\text{ g}$ を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、 $500^{\circ}\text{C}$ で焼成した。得られた粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、ジルコニアで覆われており、その表面に約 $50\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をポリカーボネートに練り込み、水入れに成形して、水道水中のトリハロメタン及びカルキ臭分解除去用水入れとして使用した結果、処理しないチタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、トリハロメタン及びカルキ臭の分解除去効果はほとんど変わらず、約 $7$ 倍の寿命が得られた。

#### 【0031】実施例4

チタンテトライソプロポキシド $0.1\text{ mol}$ を無水エタノールで希釈し、攪拌しながら、ジエタノールアミン $0.1\text{ mol}$ と水 $0.1\text{ mol}$ を添加し、さらに分子量 $2$ 万のポリエチレングリコール $5\text{ g}$ を添加して透明なゾル液を調製した。これに粒径約 $500\text{ nm}$ のアナターゼ型チタニア粒子 $5\text{ g}$ を加え、超音波により分散させ、噴

霧乾燥した後、 $350^{\circ}\text{C}$ で焼成した。得られた粒子について分析電子顕微鏡で観察したところ、アモルファスのチタニアで覆われており、その表面に約 $120\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をポリブロビレンに練り込み、繊維に紡糸して防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約 $5$ 倍の寿命が得られた。

#### 【0032】実施例5

10 実施例4におけるポリエチレングリコールの添加量を $3\text{ g}$ に代えて同様の操作を行い、得られた粒子の表面を分子電子顕微鏡で観察したところ、アモルファスのチタニアで覆われており、その表面に約 $80\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をポリブロビレンに練り込んで使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約 $7$ 倍の寿命が得られた。

#### 【0033】実施例6

実施例4におけるポリエチレングリコールの分子量を $2000$ に代えて同様の操作を行い、得られた粒子の表面を分子電子顕微鏡で観察したところ、アモルファスのチタニアで覆われており、その表面に約 $30\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をポリブロビレンに練り込み、繊維に紡糸して防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約 $10$ 倍の寿命が得られた。

#### 【0034】実施例7

30 チタンテトライソプロポキシド $0.1\text{ mol}$ とジルコニウムテトラ $n$ -ブトキシド $0.1\text{ mol}$ を $500\text{ ml}$ のイソプロパノールに加え、攪拌しながら、ジイソプロパノールアミン $0.4\text{ mol}$ と水 $0.4\text{ mol}$ を添加し、さらに分子量 $3000$ のポリエチレングリコール $4\text{ g}$ を添加して透明なゾル液を調製した。これに粒径約 $700\text{ nm}$ の銀担持のアナターゼ型チタニア粒子 $5\text{ g}$ を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、 $500^{\circ}\text{C}$ で焼成した。得られた粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、チタン酸ジルコニウムで覆われており、その表面に約 $30\text{ nm}$ の大きさの細孔の存在が認められた。

40 ポリエチレンに練り込み、シートに成形して抗菌抗かびシートとして使用した結果、銀担持のアナターゼ型チタニア粒子をそのまま練り込んで使用した場合に比べ、抗菌抗かび効果はほとんど変わらず、 $15$ 倍以上の寿命が得られた。

#### 【0035】実施例8

マグネシウムエトキシド $0.1\text{ mol}$ を $250\text{ ml}$ の無水エタノールに加え、攪拌しながら、N-エチルジエタノールアミン $0.2\text{ mol}$ と水 $0.6\text{ mol}$ を添加し、さらに分子量 $1500$ のポリエチレングリコール $1.6\text{ g}$ を添加して透明なゾル液を調製した。これに粒径約 $5$

0.0 nmのアナターゼ型チタニア粒子5 gを加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、450°Cで焼成した。得られた粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、マグネシアで覆われており、その表面に約20 nmの大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をシリコン樹脂に練り込み、シートに成形して、空気中のNOxの分解除去用シートとして使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、NOxの分解除去効果はほとんど変わらず、約7倍の寿命が得られた。

#### 【0036】実施例9

カルシウムメトキシド0.2 molを500 mlのメタノールで希釈し、攪拌しながら、モノエタノールアミン0.4 molと水0.4 molを添加し、さらに分子量30万のポリエチレンオキサイド0.2 gを添加して透明なゾル液を調製した。これに粒径約1.2 μmのルテニウム担持のアナターゼ型チタニア粒子5 gを加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、600°Cで焼成した。得られた粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、カルシアで覆われており、その表面に約200 nmの大きさの細孔の存在が認められた。得られた粒子をフッ素樹脂に練り込み、シートに成形して、空気中のSOxの分解除去用シートとして使用した結果、処理しないチタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、SOxの分解除去効果はほとんど変わらず、約6倍の寿命が得られた。

#### 【0037】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理や浄水処理、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的に安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックスなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合にも、有機繊維などと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、繊維やプラスチックス自身の分解を生じにくく、長期間その効果を持続させることができ、耐久性の面からも優れた特性を發揮する。

\* 【0038】請求項2の発明によれば、前記請求項1の発明の効果に加えて、チタニア粒子表面に担持された金属の触媒作用により分解除去効果などがより一層増大する。請求項3の発明によれば、前記請求項1又は2の発明の効果に加えて、分解除去効果などはほとんど変わらず、数倍の寿命を得られた。

【0039】請求項4の発明によれば、前記請求項1～3のうち何れかの発明の効果に加えて、有機繊維やプラスチックスなどへの練り込みを容易に行うことができる。請求項5の発明によれば、前記請求項1～4のうち何れかの発明の効果に加えて、チタニアが光触媒として高活性なアナターゼ型であるため、より一層分解除去効果などを増大できる。

【0040】請求項6の発明によれば、悪臭等の分解除去効果を高度にかつ長期間持続し得る光触媒粒子を簡単に得ることができる。請求項7の発明によれば、前記請求項6の発明の効果に加えて、品質が均一で高性能の光触媒粒子を得ることができる。

【0041】請求項8の発明によれば、前記前記請求項7の発明の効果に加えて、より確実に高性能の光触媒粒子を得ることができる。請求項9の発明によれば、前記請求項6～8のうち何れかの発明の効果に加えて、細孔及びセラミックス膜をきれいに形成することができる。

【0042】請求項10の発明によれば、前記請求項6～8のうち何れかの発明の効果に加えて、細孔及びセラミックス膜をより一層きれいに形成することができる。請求項11の発明によれば、前記請求項10の発明の効果に加えて、より一層耐久性に優れたセラミックス膜を確実に形成することができる。

【0043】請求項12の発明によれば、前記請求項6～11のうち何れかの発明の効果に加えて、分解除去効果などがより一層強力な光触媒粒子を得ることができます。請求項13の発明によれば、前記請求項6～12のうち何れかの発明の効果に加えて、チタニア粒子が光触媒として低活性なルチルの結晶形に変わることを防止できる。

\*

---

#### フロントページの続き

(51) Int.CI.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/38		B 0 1 J 33/00	C
	23/70		C 0 8 K 9/00	K C M
	33/00		C 0 9 C 1/36	P A V
C 0 8 K	9/00	K C M		P B P
C 0 9 C	1/36	P A V	C 0 9 D 5/00	P S D
	3/00	P B P		P S K
C 0 9 D	5/00	P S D	B 0 1 D 53/36	H
	7/12	P S K		Z A B J

(72)発明者 加藤 一実  
愛知県愛知郡東郷町和合ヶ丘2丁目15番地  
の3

(72)発明者 藤田 和朋  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内

(72)発明者 今泉 茂巳  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内

(72)発明者 菅原 吉規  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内

(72)発明者 加藤 博一  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内

(72)発明者 奥村 和之  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内

(72)発明者 川島 義隆  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内

(72)発明者 山下 典男  
岐阜県羽島郡笠松町北及47 岐阜県繊維試  
験場 内